

10/31/00

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1994-338397 [42] WPIX
DNC C1994-154090
TI Prodn. of polyethylene cellular material - comprising extruding
thermoplastic resin contg. blowing agents from die and bundling filaments
to yield cellular material.
DC A17 A32
PA (SEKP) SEKISUI PLASTICS CO LTD
CYC 1
PI JP--06263909 A 19940920 (199442)* 6p C08J-009-14 <--
JP--2833957 B2 19981209 (199903) 6p C08J-009-04
ADT JP--06263909 A 1993JP-0082588 19930316; JP--2833957 B2 1993JP-0082588
19930316
FDT JP--2833957 B2 Previous Publ. JP--06263909
PRAI 1993JP-0082588 19930316
IC ICM C08J-009-04; C08J-009-14
ICS B29C-047-00; B29C-047-30; B29C-067-20
ICI B29K-023:00, B29K-105:04; C08L-023:04, C08L-023:06
AB JP 06263909 A UPAB: 19941212
Prodn. comprises extruding a thermoplastic resin contg. blowing agents
from a die having a number of small holes and bundling the obtd. filaments
of the expanded resin while it is in a softening state to be fused with
one another, thereby yielding a cellular material having a uniform
section. PE is used as the thermoplastic resin, having specific gravity of
0.91-0.93, ratio of wt. average molecular wt. to number average molecular
wt. of at least 6.5 and showing a molecular wt. distribution curve having
a peak in a range from molecular wt. of at least 10 power 4.5 to less than
10 power 5.5 and a peak at molecular wt. of 10 power 6.0 or more as
measured with GPC.
ADVANTAGE - Uniformly expanded cellular materials can be obtd.
Dwg.0/1
FS CPI
FA AB; GI
MC CPI: A04-G02C; A11-B06B; A12-S04A2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263909

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/14	C E S	9268-4F		
B 2 9 C 47/00		8016-4F		
// B 2 9 K 23:00				
105:04				
C 0 8 L 23:04				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-82588

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月16日

(71)出願人 000002440

積水化成成品工業株式会社

奈良県奈良市南京終町 1 丁目25番地

(72)発明者 東 郁夫

奈良市神殿町165-7

(72)発明者 樽本 裕之

奈良県北葛城郡王寺町久度 4-5-27

(72)発明者 土井 恒雄

奈良市朱雀 4 丁目 1 番地20号

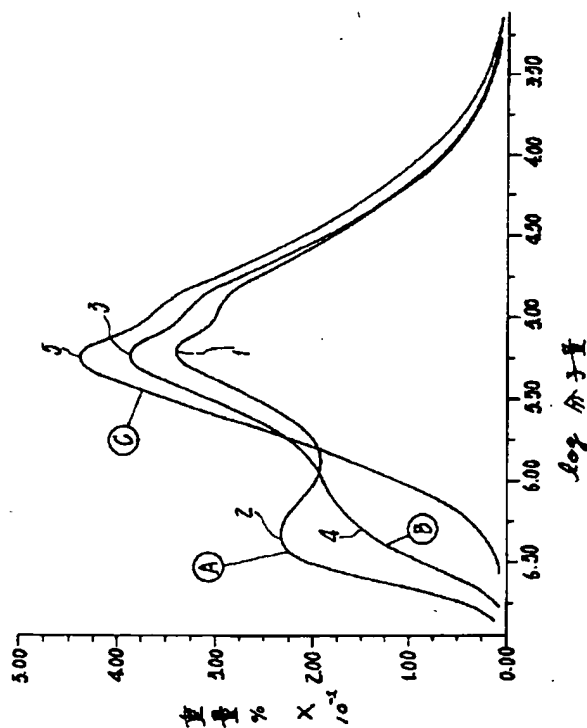
(74)代理人 弁理士 酒井 正美

(54)【発明の名称】 ポリエチレン発泡体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリエチレンを材料とし、ストランド押し出しによって得られた樹脂細条を隙間なく融着して、一様に発泡した良質の発泡体を得ようとするものである。

【構成】 ポリエチレンの分子量分散値が或る値以上であり、ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィによって測定した分子量分布曲線が特定の位置で2つのピークを持ち、しかも2つのピークが或る値以上隔たったところに位置しているような低密度ポリエチレンを選択して用い、これをストランド押し出しによって発泡体とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の小孔を穿設した口金から発泡剤を含有した熱可塑性樹脂を押し出し、樹脂が軟化している間に発泡した樹脂の細条を集束して互いに融着させ、断面が様な発泡体を製造する方法において、熱可塑性樹脂として比重が0.91-0.93の範囲内にあり、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との間に $M_w/M_n \geq 6.5$ の関係があり、ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィにより得られた分子量分布曲線が、分子量 $10^{4.5}$ 以上 $10^{5.5}$ 未満のところにピークを持ち、かつ分子量 $10^{6.0}$ 以上にもピークを持ったポリエチレンを選択して用いることを特徴とする、ポリエチレン発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 この発明は、熱可塑性樹脂のうちでもとくにポリエチレンを用いた発泡体の製造方法に関するものである。とくに、この発明は、多数の小孔を穿設した口金から発泡性ポリエチレンを押し出し、押し出したポリエチレンの細条が軟化している間にこれを集束し融着させて、発泡体を得る方法の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 多数の小孔を穿設した口金（以下、これを多孔口金という）から発泡性の熱可塑性樹脂を押し出し、押し出された樹脂細条が発泡してまだ軟化している間に、樹脂細条を集束し融着させて発泡体を製造する方法は、一般にストランド押し出しと云われている。この方法によって発泡体を作ることは、例えば特公昭35-10518号公報に記載されている。この公報は、熱可塑性樹脂であればどのような樹脂にでも同様に実施可能のように記載しているが、実際はそうでない。

【0003】 例えば、ポリスチレンのようなスチレン系樹脂は、ストランド押し出しによって容易に発泡体を得ることができるが、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなオレフィン系樹脂では、上記の方法によって発泡体を得ることが容易でない。なぜならば、ストランド押し出しによって得られたオレフィン系樹脂の細条を互いに融着させようとしても、細条を融着させることができないからである。

【0004】 この原因は、スチレン系樹脂が非結晶性のものであり、オレフィン系樹脂が結晶性のものだからであると云われて来た。さらに詳しく云えば、スチレン系樹脂は非結晶性のものであるため、広い温度範囲でこれを発泡させることができるが、オレフィン系樹脂は結晶性のものであるため、特定の狭い範囲でしかこれを発泡させることができず、従ってオレフィン系樹脂が発泡する温度では融着できない温度になっているからだ、と云われて来た。この相違は、それぞれの樹脂の固有な性質に基づくことであるから、このような考え方によれば、

オレフィン系樹脂だけを用いる場合には、融着の完全な発泡体は理論的に得られないことになる。

【0005】 ストランド押し出しによって隙間のないポリオレフィン発泡体を作ろうとの試みもなされたが、その試みはポリオレフィンに他のものを混合するという方向に向かって行われた。例えば、米国特許第4,801,484号明細書は、エチレン系樹脂に接着性樹脂を混合してこの混合物をストランド押し出しして、樹脂細条を融着させることを提案している。しかし、エチレン系樹脂に接着性樹脂を混合したのでは、得られた混合物はエチレン系樹脂よりも軟化点の低いものとなり、従って耐熱性の劣るものとなる。従って、得られた発泡体は、エチレン系樹脂だけの発泡体のような良質のものとはならない、ということになる。

【0006】 米国特許第4,824,720号明細書は、熱可塑性樹脂フィルムの発泡適性温度の範囲内で、ヒートシール強度が少なくとも3.0ニュートン/インチであるような、非芳香族のオレフィン重合体を樹脂として用いるように提案している。しかし、ポリエチレンは上述の非芳香族オレフィン重合体に該当しない。従って、この提案によつては、ポリエチレンを材料としてよく融着した発泡体を得ることができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、ポリエチレンの性能を低下させないで、ストランド押し出しによって得られた樹脂細条を隙間なく融着して、一様に発泡した良質のポリエチレン発泡体を提供しようとするものである。

【0008】

【課題解決のための手段】 この発明者は、ストランド押し出しにおける融着が、ポリエチレンの分子量分布を調整することにより達成できることを見出した。すなわち、この発明者は、ポリエチレンとして低密度ポリエチレンを用いることとし、ポリエチレンの分子量の分散値が或る値以上であり、さらにゲル、パーミエーション、クロマトグラフィによって測定した分子量分布曲線が、特定の位置で2つのピークを持ち、しかもその2つのピークが或る値以上隔たつたところに位置しているようなポリエチレンを用いると、ストランド押し出しによって、樹脂細条を発泡させるとともによく融着させることができることを見出した。

【0009】 上述のポリエチレンの分子量の分散値が或る値以上であることとは、これをさらに明確に云えば、そのポリエチレンの重量平均分子量を M_w とし、数平均分子量を M_n とした場合に、 $M_w/M_n \geq 6.5$ という関係式によってこれを表すことができる。また、上述のゲル、パーミエーション、クロマトグラフィによって測定した分子量分布曲線が、特定の位置で2つのピークを持ち、しかもその2つのピークの位置が或る値以上隔たつているというのは、これをさらに具体的に云え

ば、その曲線が分子量 $10^{4.5}$ 以上で $10^{5.5}$ 未満のところに1つのピークを持ち、さらに分子量 $10^{6.0}$ 以上のところに別のピークを持つ、ということによってこれを表すことができる。また、低密度ポリエチレンとは、比重が0.91-0.93の範囲内にあるということによってこれを表すことができる。

【0010】従って、この発明は、比重が0.91-0.93の範囲内にあるポリエチレンの中から、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との間に $M_w/M_n \geq 6.5$ の関係があり、ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィによって得られた分子量分布曲線が分子量 $10^{4.5}$ 以上で $10^{5.5}$ 未満にピークを持ち、かつ分子量 $10^{6.0}$ 以上にもピークを持つポリエチレンを選択して用い、これにストランド押し出しによる発泡を行わせて、発泡体を製造する方法だと云うことができる。

【0011】すなわち、この発明は、ストランド押し出しにおいて、熱可塑性樹脂として比重が0.91-0.93の範囲内にあり、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との間に $M_w/M_n \geq 6.5$ の関係があり、ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィにより得られた分子量分布曲線が、分子量 $10^{4.5}$ 以上 $10^{5.5}$ 未満のところにピークを持ち、かつ分子量 $10^{6.0}$ 以上にもピークを持ったポリエチレンを選択して用いることを特徴とする、ポリエチレン発泡体の製造方法を提供するものである。

【0012】この発明では、オレフィン系樹脂の中から低密度ポリエチレン（以下、これをLDPEという）を選んで用いる。LDPEは、比重が0.91-0.93の範囲内であって、比重が0.94~0.96の範囲内にある高密度ポリエチレンと明確に区別されている。

【0013】また、この発明ではLDPEの中でも M_w/M_n の値が6.5以上のものを選んで用いる。ここで、 M_w とは、前述のように、重量平均分子量であって、測定される物性値が重合体の重量に直接関係するときに求められる平均分子量である。また、 M_n は数平均分子量であって、重合体の分子数に直接関係する物性値を測定することによって求められる最も基本的な平均分子量である。 M_n は分子の総数に依存し、 M_w は分子の2乗平均であり、 M_n よりも高重合度分子に依存している。

【0014】LDPEの中には、上述の M_w/M_n の値が6.5以上のものもあれば、6.5未満のものもある。実験の結果によると、6.5未満のLDPEを用い、これを発泡適性温度に加熱して発泡させ発泡した細条を融着させようとしても、細条は互いに十分に融着させることができない。これに対し M_w/M_n の値が6.5以上のLDPEを用い、これを発泡適性温度に加熱して発泡させると、発泡した細条は互いに融着し易いものとなる。だから、この発明では、 M_w/M_n の値が6.5以上のものを選んで用いることとした。

【0015】また、この発明では分子量分布曲線が固有なカーブを描くLDPEを用いる。その場合の分子量分布は、ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィによって測定したものを基準としている。さらに具体的に云えば、測定装置にWaters社のGPC 150-C型を用い、測定条件はカラムとしてKF-80Mを用い、カラム温度を 145°C 、注入温度を 145°C にし、溶媒としてオージクロロベンゼンを用い、注入量を $500\mu\text{l}$ 、流速を $1.0\text{ml}/\text{分}$ にして得た値をもって分子量分布を示すこととした。

【0016】また、GPCにより得られた分子量分布曲線が、分子量 $10^{4.5}$ 以上 $10^{5.5}$ 未満のところに1つのピークを持ち、かつ分子量 $10^{6.0}$ 以上にも別のピークを持った（以下ではこれを2ピークを持った、という）LDPEとは、図1のうち曲線Aのような分子量分布を持ったものである。図1は、横軸に分子量を対数目盛りで示し、縦軸に分子の重量%を10倍にして示している。図1における曲線Aは、横軸上で5.00と5.50との間に1つのピーク1を持っているので、分子量 $10^{4.5}$ 以上 $10^{5.5}$ 未満にピーク1を持っていることになる。また、曲線Aは、横軸上で6.00と6.50との間にも別のピーク2を持っているので、分子量 $10^{6.0}$ 以上にピーク2を持っていることになる。従って、曲線Aは2ピークを持ったLDPEに該当している。

【0017】また、図1中の曲線Bも2ピークを持ったものに該当している。なぜならば、曲線Bは、横軸上で5.00と5.50との間にピーク3を持っているので、分子量が $10^{4.5}$ 以上 $10^{5.5}$ 未満のところにピークを持っていることになるからである。また、曲線Bは、横軸上で6.00と6.50との間で、僅かながら上に張り出して山形を呈している。この山形は別のピーク4の存在を示しており、従って曲線Bは分子量 $10^{6.0}$ 以上にもピーク4を持つことになるからである。

【0018】但し、図1中の曲線Cは、2ピークを持ったものに該当するものではない。なぜならば、曲線Cは横軸上で5.00と5.50との間でピーク5を持っているが、6.0以上のところには全くピークを持たないからである。即ち曲線Cは分子量 $10^{6.0}$ 以上のところにピークを持たないからである。

【0019】この発明が上述のように分子量分布曲線を問題にする理由は、次のとおりである。すなわち、図1の曲線A又は曲線Bのような分子量分布を示すLDPEは、ストランド押し出しを行ったとき、樹脂細条が発泡してまだ軟化している間に、これを融着し易いが、曲線Cのような分子量分布を示すLDPEは、ストランド押し出しによって細条を融着させようとしても、よく融着するに至らないことが実験上確かめられたからである。

【0020】2ピークを持ったLDPEは、市販されているポリエチレンの中に全く存在しないわけではないが、その数は少ない。なぜならば、市場では一般に分子

量の揃ったものが好んで使用されるからであって、唯一つのピークを持ったものが賞用されるからである。

【0021】しかも、2ピークを持ったポリエチレンで市販されているものは、発泡体の製造に使用することを奨められているものではない。例えばラミネート用を使用することを奨められているものに2ピークを持ったポリエチレンが多い。

【0022】さらに、この発明で用いるLDPEは、必要に応じて格別に調整してもよい。すなわち、分子量が $10^{4.5}$ 以上 $10^{5.5}$ 未満のところにピークを持ったLDPEと、 $10^{6.0}$ 以上のところにピークを持ったLDPEとを混合して用いてもよい。

【0023】この発明では、樹脂の選択以外は、ストランド押し出しの際にこれまで行われて来たことをそのまま用いる。すなわち、発泡剤、発泡助剤、造核剤及び押出機、多孔口金等は、これまで用いられて来たものをそのまま使用することができる。

【0024】例えば、発泡剤としては、大きく分けて加熱分解型の固体化合物、揮発型の液体又は気体、不活性ガス等が使用されて来たが、この発明ではその何れをも単独で又は混合して使用することができる。具体的に云えば、加熱分解型の固体化合物としては、アゾジカーボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン等が使用でき、揮発型の液体又は気体としては、ブタン、ペン

タンのような飽和脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、シクロヘキサンのような飽和脂環族炭化水素類、トリクロロフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタンのようなハロゲン化炭化水素類、ジメチルエーテルのようなエーテル類、アセトンのようなケトン類、メタノールのようなアルコール類、水等を使用することができる。また、不活性ガスとしては二酸化炭素、窒素などを使用することができる。

【0025】発泡助剤としては、微粉末タルクのような気泡核剤を用いることが行われて来たが、この発明でもこれを従来どおり使用する。そのほか、顔料、帯電防止剤、難燃剤などを混合することができる。また、押出機としては、2台の押出機を直列に連結した形式のタンデム押出機が多く用いられて来たが、この発明でもタンデム押出機を用い、初めの押出機から発泡剤を圧入して発泡性溶融物とし、あとの押出機中でこの溶融物を発泡適性温度まで冷却し、そののち多孔口金から押し出すようにすることが好ましい。

【0026】以下に、実施例と比較例とを述べて、この発明のすぐれている所以を説明する。

【0027】

【実施例1】

【0028】

【表1】

表 1

実施例	樹脂	GPCデータ			
		Mn ($\times 10^{-3}$)	Mw ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn	分子量分布曲線 ピーク位置
実施例-1	旭化成 M-1820	51	435	8.5	$10^{5.2}$, $10^{6.3}$
実施例-2	住友化学 G-202	55	497	9.0	$10^{5.2}$, $10^{6.2}$
実施例-3	三菱油化 ZK-30	40	428	10.7	$10^{5.2}$, $10^{6.2}$
実施例-4	G-202 + ZK-30 (50 : 50)	47	462	9.8	$10^{5.2}$, $10^{6.2}$
実施例-5	M-1820 + F-1920 (66 : 34)	42	308	7.3	$10^{5.3}$, $10^{6.3}$
比較例-1	旭化成 F-1920	40	186	4.6	$10^{5.3}$
比較例-2	住友化学 F 101-1	55	298	5.4	$10^{5.3}$
比較例-3	三菱油化 HE-30	47	311	6.6	$10^{5.2}$
比較例-4	M-1820 + F-1920 (50 : 50)	43	275	6.4	$10^{5.3}$, $10^{6.3}$

【0029】表1に示す分子量分布を持ち、分子量分布

曲線の分子量 $10^{5.2}$ にピークがありさらに高分子領域

の分子量 $10^{6.3}$ にピークを有するLDPE（旭化成社製サンテック M-1820）100重量部を基材樹脂とし、これに気泡核剤として微粉末タルク0.4重量部を加え、その混合物を押出装置に供給した。この押出装置は内径40mmの押出機2台を直列に連結したものであって、第1番目の押出機の先端部より発泡剤としてブタンを基材樹脂に対し約15重量部の割合で圧入し、これを加熱混練し口金から押し出した。口金としては口金の押出面に直径1.1mm、深さ10mmの孔を5mm間隔で16個3列に開けた物を使用する。

【0030】口金の各押出孔から押し出された樹脂は4

8個の紐状物となって進行し、その間に発泡し互いが融着し一体となった成形物を得た。得られた発泡体は厚み17mm、幅90mm、密度 0.049g/cc であった。

【0031】

【実施例2～3】表1に示す分子量分布を持つLDPEを用いて実施例1と同様の装置、条件で成形を試みた。得られた発泡体の物性を表2に示す。

【0032】

【表2】

表 2

実 施 例	発 泡 体 性 状			
	発泡体厚み	発泡体幅	発 泡 体 密 度	成 形 性
実施例-1	17mm	90mm	0.049g/cc	一体成形可
実施例-2	15mm	85mm	0.046g/cc	一体成形可
実施例-3	17mm	87mm	0.036g/cc	一体成形可
実施例-4	17mm	85mm	0.036g/cc	一体成形可
実施例-5	17mm	85mm	0.043g/cc	一体成形可
比較例-1	各細条は融着せず一体成形出来ず			
比較例-2	同		上	
比較例-3	同		上	
比較例-4	同		上	

【0033】

【実施例4】実施例1の方法に従い行ったが、使用する樹脂が表1に示す分子量分布曲線の高分子領域にピークを有するLDPE（住友化学社製 G-202、三菱油化社製 ZK-30）50重量部ずつのブレンドとし成形を試みた。得られた発泡体の物性を表2に示す。

【0034】

【実施例5】実施例1の方法に従い行ったが、使用する樹脂を分子量分布曲線の高分子領域にピークを有する樹脂（旭化成社製 サンテック M-1820）66重量%と高分子領域にピークを持たない樹脂（旭化成社製 サンテック F-1920）34重量%のブレンドとし、分子量分布が表1の値を持つ樹脂を用い成形を試みた。得られた発泡体の物性を表2に示す。

【0035】

【比較例1～3】表1に示す分子量値を示し分子量分布

曲線の分子量 $10^{5.2}$ にピークを持つが、 $10^{5.5}$ 以上の高分子領域にピークを持たない低密度ポリエチレン樹脂（旭化成社製 F-1920）100重量%に気泡核剤として微粉末タルク0.4重量部を混合し、実施例1と同様複数の孔を開けた口金を装着した内径40-40mmの押出機に供給し、押出機の途中で混合物に対し約15重量部のブタンを圧入し、これを加熱混練し口金から押し出した。口金から押し出された樹脂は48個の紐状物となって進行し、その間に発泡するが、互いに融着はせず一本一本が分かれ、一体となった成形物を得ることは不可能であった。

【0036】

【比較例4】実施例1の方法に従い行ったが、使用する樹脂を分子量分布曲線の高分子領域にピークを有する樹脂（旭化成社製 M-1820）50重量%と高分子領域にピークを持たない樹脂（旭化成社製 F-192

0) 50重量%樹脂のブレンドとし、表1に表される分子量分布を持つ樹脂により成形を試みたが一体となった成形物を得ることは不可能であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィによって測定した低密度ポリエチレンの分子量分布曲線の説明図である。

【図1】

